



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 24 712 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 G 9/058
B 60 L 11/18
H 01 M 8/02

⑳ Aktenzeichen: 197 24 712.1
㉔ Anmeldetag: 11. 6. 97
㉔③ Offenlegungstag: 17. 12. 98

DE 197 24 712 A 1

⑦① Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:
Luft, Günter, Dipl.-Ing. (FH), 91207 Lauf, DE; Mund,
Konrad, Dipl.-Chem. Dr., 91080 Uttenreuth, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ **Doppelschichtkondensator**

- ⑤⑦ Der Doppelschichtkondensator nach der Erfindung weist folgenden Aufbau auf:
- eine poröse, elektrolythaltige Doppelschichtelektrode,
 - eine poröse Wasserstoffelektrode,
 - eine zwischen der Doppelschichtelektrode und der Wasserstoffelektrode angeordnete ionenleitende Membran
 - und je eine elektronisch leitende Kontaktierungsschicht auf der von der ionenleitenden Membran abgewandten Seite der Doppelschicht- bzw. Wasserstoffelektrode.

DE 197 24 712 A 1

Die Erfindung betrifft einen elektrochemischen Doppelschichtkondensator sowie dessen Verwendung.

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, die beispielsweise aus der DE-OS 32 10 420 bekannt sind, nehmen eine Stellung zwischen herkömmlichen Kondensatoren und galvanischen Elementen ein; die Energie derartiger Kondensatoren wird in einer Doppelschicht gespeichert. Doppelschichtkondensatoren bestehen aus einer Vielzahl von Zellen, die jeweils zwei poröse Elektroden aufweisen, welche identisch aufgebaut sind und beispielsweise aus Kohlepulver bestehen. Zwischen den Elektroden befindet sich ein poröser Separator, die Porensysteme der Elektroden und des Separators sind mit einem Elektrolyt gefüllt. An der Phasengrenze von Kohlepulver und Elektrolyt bildet sich eine elektrochemische Doppelschichtkapazität aus; infolge der großen inneren Oberfläche des Kohlepulvers können vergleichsweise hohe volumenbezogene Kapazitäten realisiert werden. Jede Zelle besteht somit aus zwei Kondensatoren mit einem in Serie geschalteten Widerstand, der durch den Elektrolyt des Separators gebildet wird. Die Kapazität einer Zelle entspricht derjenigen einer Elektrode.

Für die Elektrotraktion sollen zukünftig elektrochemische Brennstoffzellen eingesetzt werden, unter anderem wegen ihres hohen Wirkungsgrades. Ein Problem stellt dabei die Optimierung der Leistung der Brennstoffzellen dar. Im praktischen Betrieb von Fahrzeugen wechselt nämlich die erforderliche Leistung sehr stark, d. h. beim Straßenverkehr treten ausgeprägte Leistungsspitzen auf. Dies wird besonders deutlich, wenn man einen Fahrzyklus wie den Europa-Zyklus für Personenkraftwagen betrachtet. Dabei zeigt sich beispielsweise, daß – bei vorgegebenen Randbedingungen – eine Spitzenleistung von 33 kW gefordert wird, die mittlere Leistung aber nur 3,6 kW beträgt. Es besteht deshalb Bedarf an einem energieliefernden System, das den Leistungsspitzen Rechnung trägt und bei hohem Leistungsbedarf den Antrieb versorgt.

Zu diesem Zweck ist es möglich, die Brennstoffzellen, d. h. das Brennstoffzellen-Aggregat, mit einem Kondensator zu koppeln (siehe dazu: IECEC Paper No. ES-381, ASME 1995, Seiten 89 bis 95). Dabei soll der Kondensator bei geringer Leistungsanforderung Energie aufnehmen und, wenn höhere Leistungen gefordert werden, wieder abgeben. Dazu ist ein Doppelschichtkondensator besonders geeignet. Wesentlich ist dabei, daß der Kondensator für Resonanzfrequenzen unter 10 Hz bis zu 1 MHz optimiert ist; für die Anwendung bei der Elektrotraktion wird eine Resonanzfrequenz von etwa 1 Hz gefordert.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Doppelschichtkondensator anzugeben, der eine hohe volumen- und gewichtsbezogene Kapazität besitzt.

Dies wird erfindungsgemäß durch einen Doppelschichtkondensator mit folgendem Aufbau erreicht:

- eine poröse, elektrolythaltige Doppelschichtelektrode,
- eine poröse Wasserstoffelektrode,
- eine zwischen der Doppelschichtelektrode und der Wasserstoffelektrode angeordnete ionenleitende Membran
- und je eine elektronisch leitende Kontaktierungsschicht auf der von der ionenleitenden Membran abgewandten Seite der Doppelschicht- bzw. Wasserstoffelektrode.

Mit dem Doppelschichtkondensator nach der Erfindung, der sozusagen ein hybrider Doppelschichtkondensator ist,

werden besonders hohe Kapazitäten erreicht, beispielsweise $0,3 \text{ F/cm}^2$ und mehr (bei einer Frequenz von 1 Hz). Dies ist deshalb der Fall, weil die beiden Elektroden (einer Zelle) nicht gleichartig ausgestaltet sind, sondern eine Doppelschichtelektrode, d. h. die Elektrode eines Doppelschichtkondensators, mit einer Wasserstoffelektrode kombiniert ist. Dies ist eine Elektrode, wie sie in mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzellen als Anode eingesetzt wird, beispielsweise in sogenannten PEM-Brennstoffzellen (PEM = Polymer-Elektrolyt-Membran). Die Wasserstoffelektrode hat den Vorteil, daß sie nur wenig polarisiert, d. h. der Polaritätswiderstand beträgt lediglich ca. $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Eine Zelle des Doppelschichtkondensators, der aus einer Vielzahl von Zellen aufgebaut ist, weist eine Doppelschichtelektrode, eine Membran (als Elektrolytschicht) und eine Wasserstoffelektrode auf. Ein derartiges System kann durch die Kapazität der Doppelschichtelektrode, den Widerstand der Membran und den Polarisationswiderstand der Wasserstoffelektrode beschrieben werden. Aufgrund der Tatsache, daß in einem derartigen Ersatzschaltbild nicht mehr zwei Kondensatoren vorhanden sind, verdoppelt sich – im Vergleich zu einem konventionellen Doppelschichtkondensator – die Kapazität einer Zelle. Damit verdoppelt sich auch die volumenbezogene Leistung und der Energieinhalt.

Beim Doppelschichtkondensator nach der Erfindung beträgt der Elektrolytgehalt der Doppelschichtelektrode vorzugsweise etwa 40 bis 70 Gew.-%. Die Doppelschichtelektrode besteht vorteilhaft aus Kohlenstoff; die spezifische Oberfläche beträgt bis zu $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Dazu kann insbesondere Kohlepulver, Aktivkohle, Acetylenruß oder Glaskohlenstoff eingesetzt werden. Die Belegung beträgt beispielsweise 20 bis 40 mg/cm^2 . Als Elektrolyt enthält die Doppelschichtelektrode vorzugsweise eine Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure. Der Elektrolyt kann beispielsweise aber auch Schwefelsäure sein. Die Doppelschichtelektrode ist relativ dick, im allgemeinen etwa 0,2 bis 2 mm.

Die Wasserstoffelektrode besteht vorzugsweise aus einem Platinmetall oder aus einer Platinmetall-Legierung als Katalysatormaterial. Das Katalysatormaterial, wie Platin, kann auch mit einem Polymer gebunden sein. Das Bindemittel ist hierbei vorteilhaft eine Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure. Die Platinbelegung beträgt etwa 0,2 bis 4 mg/cm^2 . Als Wasserstoffelektrode kann beispielsweise auch eine Palladiumfolie verwendet werden. Die Wasserstoffelektrode ist relativ dünn, im allgemeinen etwa 50 μm bis 0,1 mm.

Die ionenleitende, d. h. protonenleitende Membran ist vorzugsweise eine Ionenaustauschermembran. Vorteilhaft dient dazu eine Membran aus einer Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure. Die Membran weist beispielsweise eine Dicke von 0,1 bis 0,3 mm auf.

Die Kontaktierungsschichten bestehen vorzugsweise aus Kohlepapier, beispielsweise mit einer Dicke von 0,1 bis 0,4 mm. Als Kontaktierungsschicht können aber auch Bleche eingesetzt werden, beispielsweise aus nichtrostendem Stahl. Die Kontaktierungsschicht an der Doppelschichtelektrode kann porös oder nicht-porös sein; die Kontaktierungsschicht an der Wasserstoffelektrode ist porös. Ist die Wasserstoffelektrode beispielsweise eine dünne Palladiumfolie, dann kann diese gleichzeitig auch als Kontaktierungsschicht dienen.

Die Herstellung des Doppelschichtkondensators erfolgt beispielsweise folgendermaßen. Kohlepulver wird mit einer 5%igen Lösung von Poly(perfluoralkylen)sulfonsäure (als Elektrolyt) in einem Isopropanol/Wasser-Gemisch getränkt, bis sich eine knetbare Paste ergibt; die durchgeknetete Paste wird dann an der Luft getrocknet. Die dabei erhaltene trockene Masse wird verrieben und erneut getränkt, bis der gewünschte Gehalt an Elektrolyt erreicht ist. Die trockene

Masse wird dann zermahlen und auf eine Seite einer feuchten Folie aus Poly(perfluoralkylen)-sulfonsäure aufgebracht; dann wird isostatisch bei ca. 170°C heißgepreßt. In einem zweiten Arbeitsschritt wird auf die andere Seite der Folie – in entsprechender Weise – mit dem vorstehend genannten Polymer gebundenes Platinpulver aufgebracht. Diese Anordnung aus Doppelschichtelektrode, ionenleitender Membran und Wasserstoffelektrode wird dann noch mit zwei Kontaktierungsschichten aus Kohlepapier zu einer Doppelschichtkondensator-Zelle komplettiert.

Der elektrochemische Doppelschichtkondensator nach der Erfindung kann beispielsweise als Pufferbatterie in Rechenanlagen dienen. Vorzugsweise findet dieser Doppelschichtkondensator aber in der Elektrotraktion Anwendung, und zwar zusammen mit Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Brennstoffzellen. Dabei ergeben sich eine Reihe von Vorteilen. Für den Doppelschichtkondensator kann die Brennstoffzellen-Technologie genutzt werden, die Wasserstoffelektrode ist die gleiche wie bei den Brennstoffzellen und sie kann an die Wasserstoffleitung des Brennstoffzellen-Aggregates angeschlossen werden.

Die einfachste Möglichkeit, den Doppelschichtkondensator mit dem Brennstoffzellen-Aggregat zu koppeln, besteht darin, beide Systeme parallel zu schalten. Das Brennstoffzellen-Aggregat und der Doppelschichtkondensator versorgen dann entsprechend dem Fahrzyklus den Motor mit einer zeitabhängigen Leistung. Der Doppelschichtkondensator dient dabei zur Unterstützung bei Spitzenlast. Die Bremsenergie des Fahrzeuges kann dazu benutzt werden, den Kondensator wieder aufzuladen.

Patentansprüche

1. Elektrochemischer Doppelschichtkondensator, **gekennzeichnet durch**
 - eine poröse, elektrolythaltige Doppelschichtelektrode,
 - eine poröse Wasserstoffelektrode,
 - eine zwischen der Doppelschichtelektrode und der Wasserstoffelektrode angeordnete ionenleitende Membran
 - und je eine elektronisch leitende Kontaktierungsschicht auf der von der ionenleitenden Membran abgewandten Seite der Doppelschicht- bzw. Wasserstoffelektrode.
2. Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolytgehalt der Doppelschichtelektrode 40 bis 70 Gew.-% beträgt.
3. Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelschichtelektrode aus Kohlenstoff besteht.
4. Doppelschichtkondensator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelschichtelektrode als Elektrolyt eine Poly(perfluoralkylen)-sulfonsäure enthält.
5. Doppelschichtkondensator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserstoffelektrode aus einem Platinmetall oder aus einer Platinmetall-Legierung besteht.
6. Doppelschichtkondensator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitende Membran eine Ionenaustauschermembran ist.
7. Doppelschichtkondensator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontaktierungsschichten aus Kohlepapier bestehen.
8. Verwendung des Doppelschichtkondensators nach

einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 in Kombination mit PEM-Brennstoffzellen für die Elektrotraktion.

- Leerseite -

English-language translation of DE 197 24 712 A, column 3, line 22 – line 30:

The simplest possibility to couple the double-layer capacitor with the fuel cell assembly is to connect both systems in parallel. The fuel cell assembly and the double-layer capacitor then supply the motor with a time-dependent power in correspondence to the driving cycle. The double-layer capacitor serves as a support during peak load. The braking energy of the vehicle can be used to charge-up the capacitor.